

CONDUCTIVE PASTE

Patent Number: JP7233298
Publication date: 1995-09-05
Inventor(s): NAITO KAZUMI; others: 01
Applicant(s):: SHOWA DENKO KK
Requested Patent: ☐ JP7233298
Application Number: JP19940026909 19940224
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L33/06 ; C08K3/02 ; H01B1/22 ; H05K1/09
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a heat-resistant conductive paste.

CONSTITUTION: A conductive paste is obtd. by compounding an acrylic resin having a main chain terminated by an atom other than a hydrogen atom or a group with a metal powder alone or together with a metal oxide powder.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233298

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L H U			
C 0 8 K 3/02				
H 0 1 B 1/22	A			
H 0 5 K 1/09	D	7726-4E		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-26909

(22) 出願日 平成6年(1994)2月24日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 内藤 一美

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内

(72) 発明者 田村 克俊

長野県大町市大字大町6850番地 昭和電工
株式会社大町工場内

(74) 代理人 弁理士 寺田 寛

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性が良好な導電性ペーストを提供する。

【構成】 水素原子以外の原子又は基を主鎖末端とする
アクリル樹脂と金属粉又は金属粉と金属酸化物粉とから
なる導電性ペースト。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル樹脂と金属粉とからなる導電性ペーストであって、該アクリル樹脂の主鎖末端が水素原子以外の原子又は基であることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項 2】 アクリル樹脂と金属粉と金属酸化物粉とからなる導電性ペーストであって、該アクリル樹脂の主鎖末端が水素原子以外の原子又は基であることを特徴とする導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性の良好な導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 樹脂と金属粉とからなる導電性ペーストは、この材料が持つ柔軟性のために電気工業、電子部品工業等の産業に多量に使用されている。このような導電性ペーストに使用される樹脂としては、従来エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化型樹脂と、アクリル樹脂、セルロース樹脂等の熱可塑性樹脂があり、使用用途により適宜選択して採用されている。このうち、前者の熱硬化性樹脂は耐熱性は良好であるが、時間経過と共に硬化が始まるため保存性が不良である。このような保存性を必要とする場合には、後者の熱可塑性樹脂を使用した導電性ペーストが適用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、後者の熱可塑性樹脂は一般に耐熱性が不良であるため保存性と耐熱性が要求される部署には使用することができなかった。とりわけ、熱可塑性樹脂を使用した導電性ペーストの中でもアクリル樹脂を使用した導電性ペーストはアクリル樹脂の主鎖末端が通常は水素原子であり、高温下で使用するとガス発生というような劣化が顕著であり、基材との付着性の悪化がおこり電導度が低下するという欠点があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の課題を達成すべくなされたもので、その要旨はアクリル樹脂と金属粉とからなる導電性ペーストで、該アクリル樹脂の主鎖末端が水素原子以外の原子又は基であることを特徴とする導電性ペーストにある。なお、金属粉の一部を金属酸化物粉に置換してもよい。

【0005】 以下、本発明の導電性ペーストについて説明する。本発明において使用されるアクリル樹脂としては、ポリアダマンチルメタクリレート、ポリ- ϵ -ブチルメタクリレート、ポリ-4-シアノメチルフェニルメタクリレート、ポリフェロセニルエチルメタクリレート、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリレート、ポリソディウムメタクリレート、ポリ-2-クロロエチルメタクリレート、ポリ-2-シアノエチルメタクリレ-

ト、ポリ-4-メトキシカルボニルフェニルメタクリレート、ポリ-3, 3-ジメチル-2-ブチルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリ-1, 1, 1-トリフロロ-2-プロピルメタクリレート、ポリ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリメチルフルオロメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリ-メチル-2-ブチレート、ポリ-メチル-(3-フェニル)-2-プロピレート、ポリ-メチル-2-ペンチレート、ポリ-エチル-2-ブチレート、ポリ-エチル-(3-フェニル)-2-プロピレート、ポリ-エチル-2-ペンチレート、ポリ-フェニル-2-ブチレート、ポリ-フェニル-(3-フェニル)-2-プロピレート、ポリ-フェニル-2-ペンチレート等のアクリル樹脂及び該アクリル樹脂を与えるモノマーとメチルアクリレートもしくはエチルアクリレートとの共重合で樹脂の主鎖末端が水素原子以外の原子又は基であるものが挙げられる。

【0006】 本発明において、アクリル樹脂の主鎖末端を水素原子以外の原子又は基にするにはアクリル樹脂を与えるモノマーの重合開始剤に以下に示すものを使用すれば良い。一例として(1)式で表現される化合物において、Xが水素原子以外の原子又は基であるものを挙げることができる。

R. X $\cdots \cdots$ (1)

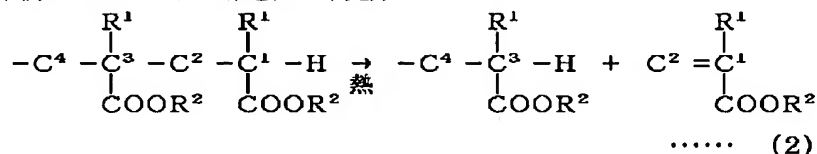
(Rは、炭素数が5以下のアルキル基、アリール基、アルコキシル基、炭素数が10以下のアリル基、ハロゲン化金属、炭素数5以下のハロゲン置換炭化水素基、Xは、ハロゲン、水酸基、エステル、酸無水物、ハロゲン化カルボン酸、ハロゲン化マグネシウム化合物、ハロゲン化亜鉛化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、飽和炭化水素が結合したアルミ化合物、ハロゲン化ジルコニウム化合物、ハロゲン化スズ化合物、ハロゲン化バナジウム化合物、nは4以下の整数)

代表例として、よう化メチル、よう化エチル、よう化フェニル、シクロヘキシルアイオダイド、フッ化エチル、メチルプロマイド、エチルプロマイド、エチルアルコール、 ϵ -ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、酢酸ブチル、安息香酸ブチル、コハク酸無水物、安息香酸クロル、安息香酸ブロム、トリクロロメチルブロム、塩化アルミ、塩化亜鉛、メチルマグネシウムプロマイド、エチル亜鉛ブロム、エチルジクロロアルミ、トリエチルアルミ、ブチルジルコニウムクロライド、エチルジクロロスズ、エチルジクロロバナジウム等が挙げられ、2種以上を併用しても良い。また重合してアクリル樹脂を得た後、加水分解してアクリル樹脂の主鎖末端を水素原子以外の原子又は基としても良い。また、主鎖末端を水素原子とするアクリル樹脂をマグネシウム化合物等を使用して高分子反応することにより末端を水素原子以外

の原子又は基とすることも一例である。

【0007】前述したアクリル樹脂を与えるモノマーとメチルアクリレート、もしくはエチルアクリレートとの共重合で共重合性のアクリル樹脂を作製する場合は、例えば(1)式で表わされる重合開始剤を使用すると共に重合の終点近くでメチルアクリレートもしくはエチルアクリレートのモノマー濃度を、前述したアクリル樹脂を与えるモノマーの濃度よりも極端に小さくすることにより、作製したアクリル樹脂の主鎖末端が水素原子以外の原子又は基になる。以上のようなアクリル樹脂を2種以上使用しても良い。なお、本発明のアクリル樹脂の主鎖末端とは、アクリル樹脂のカルボキシル基が付随している炭素原子側のことであり、該アクリル樹脂の主鎖末端を水素原子以外の原子又は基にすることにより、後記するように作製した導電性ペーストの耐熱性が上昇する。

【0008】次に本発明において使用される金属粉としては、市販の何れの金属粉でも適用可能である。金属粉の代表例として、銀粉、金粉、パラジウム粉、銅粉、ニッケル粉、銀コートニッケル粉、銀コート銅粉およびこれらの合金等が挙げられ、2種以上使用しても良い。また、使用する金属粉とアクリル樹脂等の比率を適当に調節することにより所望の導電率を有する導電性ペーストが得られるが、ペースト中に占める金属粉の含量の好ましい割合は、30重量%～96重量%である。金属粉の割合が30重量%未満ではペーストの導電性が不充分



【0011】即ち、アクリル樹脂の1位の炭素原子は、カルボニル基が結合しているため電子密度が小さく δ^+ の荷電をもっている。この δ^+ 荷電によって水素原子は水素陽イオンとして脱離しやすく、3位の炭素原子に結合すると共に、1、2位の炭素原子はモノマーとなって脱離する、いわゆる解重合がおこるものと想定できる。このように炭素-水素の結合エネルギーは小さく、わずかな熱エネルギーによって解離するが、アクリル樹脂の主鎖末端を水素原子以外の原子又は基とすると、炭素-水素原子以外の原子又は基の結合エネルギーが前者の炭素-水素の結合エネルギーより大きいため、熱による解離が緩和されるものと考えられる。

【0012】

【実施例】以下、実施例、比較例でもって本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1～20

表1に示した重合開始剤で重合して得たアクリル樹脂と表1に併記した金属粉又は金属粉と金属酸化物粉の混合

であり、また96重量%を超えるとペーストの接着性が不充分であり、共に良好でない。

【0009】また、前述した金属粉は、一般に高価であるため、安価性を求める場合には金属粉の一部を金属酸化物粉に置換してもよい。該金属酸化物粉としては、電導度が $10^{-5} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 10^3 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ の間にある半導体粉である。代表例として、二酸化マンガ、二酸化スズ、二酸化タングステン、二酸化鉛、二酸化チタン、一酸化銅、一酸化亜鉛、一酸化ニッケル、一酸化コバルト、三二酸化鉄、チタン酸バリウム、酸化タantal、三二酸化バナジウム、三酸化タングステンが挙げられる。好ましくは、二酸化マンガ、二酸化鉛、一酸化亜鉛が挙げられる。これらの金属酸化物粉に適当な公知のドーパントを入れることにより電導度を調節して使用しても良い。上述した導電性ペーストは、アクリル樹脂が溶解した適当な溶媒中に金属粉が分散した状態にあり、溶媒を除去して目的とするアクリル樹脂と金属粉からなる導電性ペーストとなる。

【0010】

【作用】一般に使用されるアクリル樹脂である主鎖末端に水素原子を持つアクリル樹脂を使用した導電性ペーストは、(2)式のように水素原子が熱エネルギーで脱離し、解重合をおこすものと考えられる。

【化1】

物粉からなる導電性ペーストをガラス基板に付着させ乾燥した後、200℃で120分放置した時のガス発生をガスクロマトグラフィーで測定した。尚、作製したアクリル樹脂の主鎖末端は、水素原子以外の原子又は基であることを、各実施例で同時に並列実施した短時間反応物のNMR測定およびマスペクトル分析により確認した。

【0013】比較例1～8

実施例1～8で重合開始剤をよう化水素にしてアクリル樹脂を作製して導電性ペーストを作製した以外は、実施例1～8と同様にして導電性ペーストを作製し、熱分解性をガスクロマトグラフィーで測定した。尚、作製したアクリル樹脂の主鎖末端は水素原子であることを実施例と同様な手法で確認した。各実施例、比較例で作製した導電性ペーストの電導度およびガスクロマトグラフィー分析結果、高温処理後の電導度を表2に列記した。

【0014】

【表1】

	重 合 開 始 剤	アクリル樹脂 末 端	アクリル樹脂 重 量 %	金属粉 重量%
実施例 1	よう化メチル	メチル	ポリ- α -ブチルメタクリレート 50	銀粉 50
" 2	よう化エチル	エチル	ポリ-4-シアノメチルフェニル メタクリレート 50	銀粉 50
" 3	よう化フェニル	フェニル	ポリメタクリル酸 50	銀粉 50
" 4	シクロヘキシルアイオダイド	シクロヘキシル	ポリメチルメタクリレート 50	銀粉 50
" 5	フッ化エチル	エチル	ポリ-2-クロロエチル メタクリレート 50	銀粉 50
" 6	メチルプロマイド	メチル	ポリフェニルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 7	エチルプロマイド +よう化メチル	メチル	ポリシクロヘキシルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 8	α -ブチルアルコール	α -ブトキシ	ポリエチルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 9	酢酸ブチル+よう化メチル	メチル	ポリ-2-ヒドロキシ プロピルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 10	安息香酸プロム	水酸基 (加水分解)	ポリイソプロピルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 11	トリクロロメチルプロム	クロル	ポリメチル-2-ブチレート 30	銀コート銅粉 70
" 12	塩化アルミ	水酸基 (加水分解)	ポリエチル- (3-フェニル) -2-プロピレート 30	銀コート銅粉 70
" 13	メチルマグネシウムプロマイド	メチル	ポリフェニル-2-ペンチレート 30	銀コート銅粉 70
" 14	エチルジクロロアルミ	エチル	ポリメタクリル酸 30	銀コート銅粉 70

[0015]

[表1]

	重 合 開 始 剤	アクリル樹脂 末 端	アクリル樹脂 重 量 %	金属粉 重量%
実施例 15	トリエチルアルミ	エチル	ポリメタクリル酸 30	銀コート銅粉 70
" 16	エチルジルコニウムクロライド	エチル	ポリメタクリル酸 20	銀粉+二酸化鉛粉 40+40
" 17	エチルジクロロバナジウム	塩素	ポリメタクリル酸 10	銀粉+二酸化マンガン粉 60+30
" 18	トリエチルアルミ	エチル	メチルメタクリレートと メチルアクリレートの共重合体 50	銀粉 50
" 19	トリエチルアルミ	エチル	ポリメチルメタクリレート 30	銀粉 70
" 20	トリエチルアルミ	エチル	ポリメチルメタクリレート 10	銀粉 90
比較例 1	よう化水素	水素	ポリ- α -ブチルメタクリレート 50	銀粉 50
" 2	"	"	ポリ-4-シアノメチルフェニル メタクリレート 50	銀粉 50
" 3	"	"	ポリメタクリル酸 50	銀粉 50
" 4	"	"	ポリメチルメタクリレート 50	銀粉 50
" 5	"	"	ポリ-2-クロロエチル メタクリレート 50	銀粉 50
" 6	"	"	ポリフェニルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 7	"	"	ポリシクロヘキシルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70
" 8	"	"	ポリエチルメタクリレート 30	銀コートニッケル粉 70

[0016]

[表2]

	電 導 度 $S \cdot cm^{-1}$	ガス発生	高温処理後の電導度 $S \cdot cm^{-1}$
実施例 1	5×10^3	無	5×10^3
〃 2	3×10^3	〃	3×10^3
〃 3	3×10^3	〃	3×10^3
〃 4	8×10^3	〃	8×10^3
〃 5	5×10^3	〃	5×10^3
〃 6	8×10^3	〃	8×10^3
〃 7	8×10^3	〃	8×10^3
〃 8	1×10^3	〃	1×10^3
〃 9	2×10^3	〃	2×10^3
〃 10	8×10^3	〃	8×10^3
〃 11	7×10^3	〃	7×10^3
〃 12	6×10^3	〃	6×10^3
〃 13	7×10^3	〃	7×10^3
〃 14	8×10^3	〃	8×10^3
〃 15	6×10^3	〃	6×10^3
〃 16	8×10^3	〃	8×10^3
〃 17	9×10^3	〃	9×10^3
〃 18	6×10^3	〃	6×10^3
〃 19	8×10^3	〃	8×10^3
〃 20	5×10^3	〃	5×10^3
比較例 1	5×10^3	有	1×10^3
〃 2	5×10^3	〃	9×10^2
〃 3	5×10^3	〃	9×10^2
〃 4	7×10^3	〃	2×10^3
〃 5	5×10^3	〃	8×10^2
〃 6	8×10^3	〃	2×10^3
〃 7	6×10^3	〃	1×10^3
〃 8	9×10^3	〃	5×10^2

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は水素原子以外の原子又は基を主鎖末端とするアクリル樹脂と金属

粉又は金属粉と金属酸化物粉とからなる導電性ペーストであるので耐熱性が良好である。